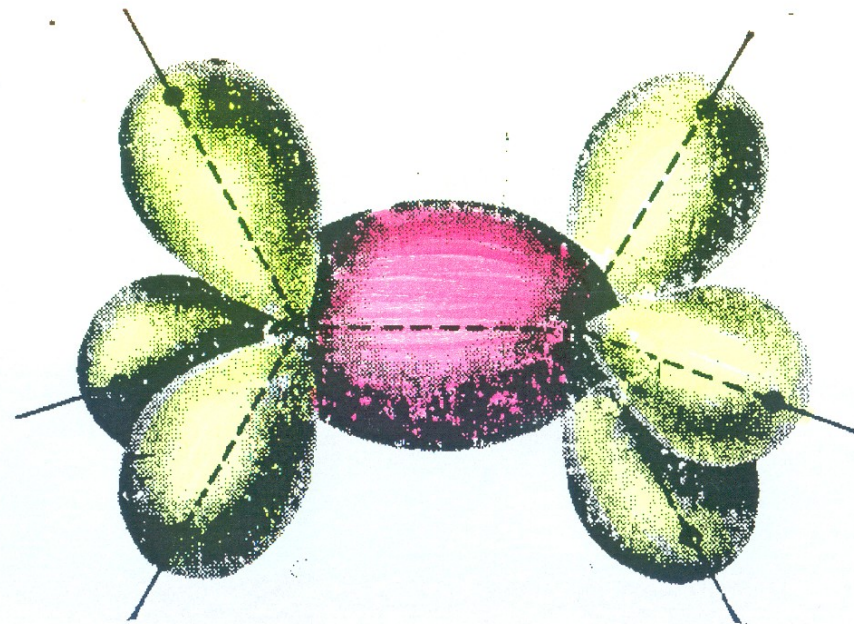
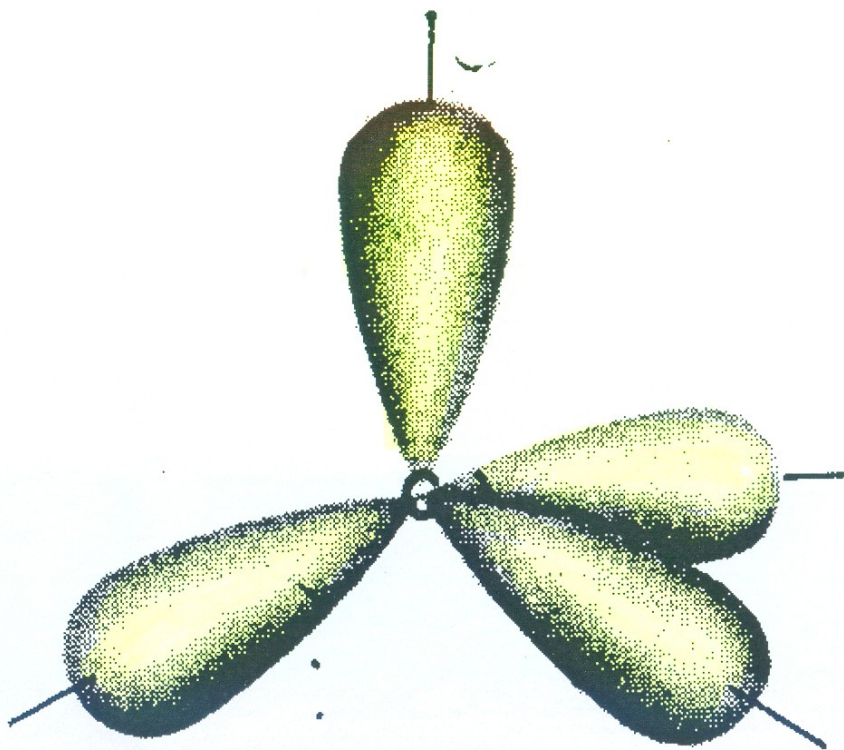


NASYCENÉ UHLOVODÍKY – alkany, cykloalkany

NASYCENÉ UHLOVODÍKY – alkany, cykloalkany



VAZBY

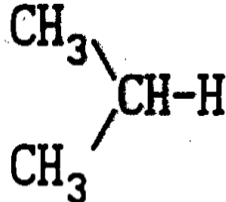
C – C	0,154 nm	345 kJ/mol
C - H	0,109 nm	427 kJ/mol

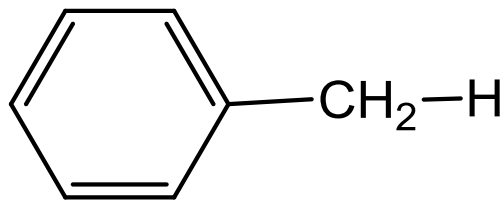
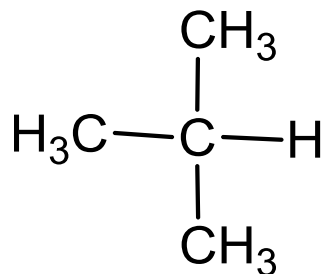
malý rozdíl v elektronegativitě atomů
energie vazby závisí na charakteru
uhlíkového atomu

řetězová isomerie

NASYCENÉ UHLOVODÍKY – alkany, cykloalkany

Tabulka 1.2. Disociační energie C-H vazeb v závislosti na struktuře uhlovodíkového zbytku v [kJ · mol⁻¹]

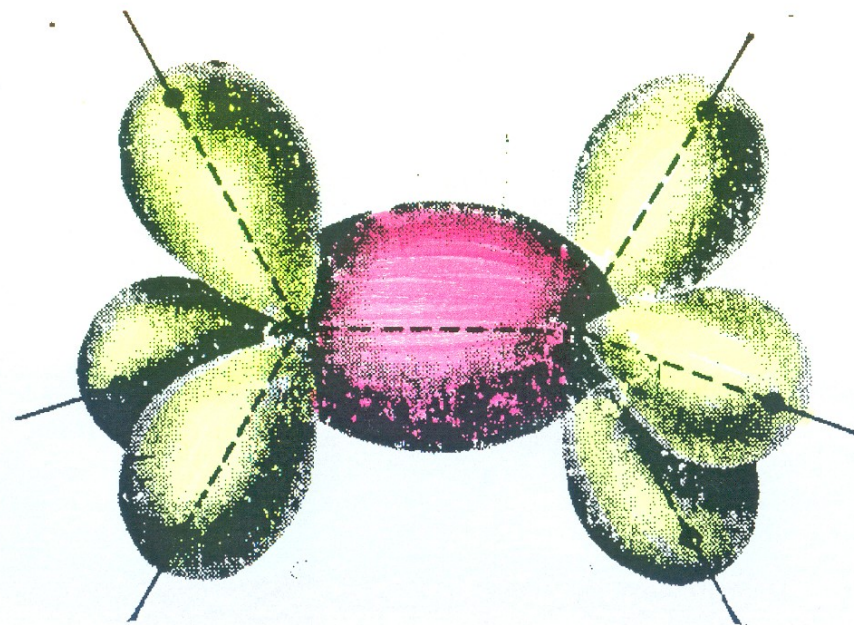
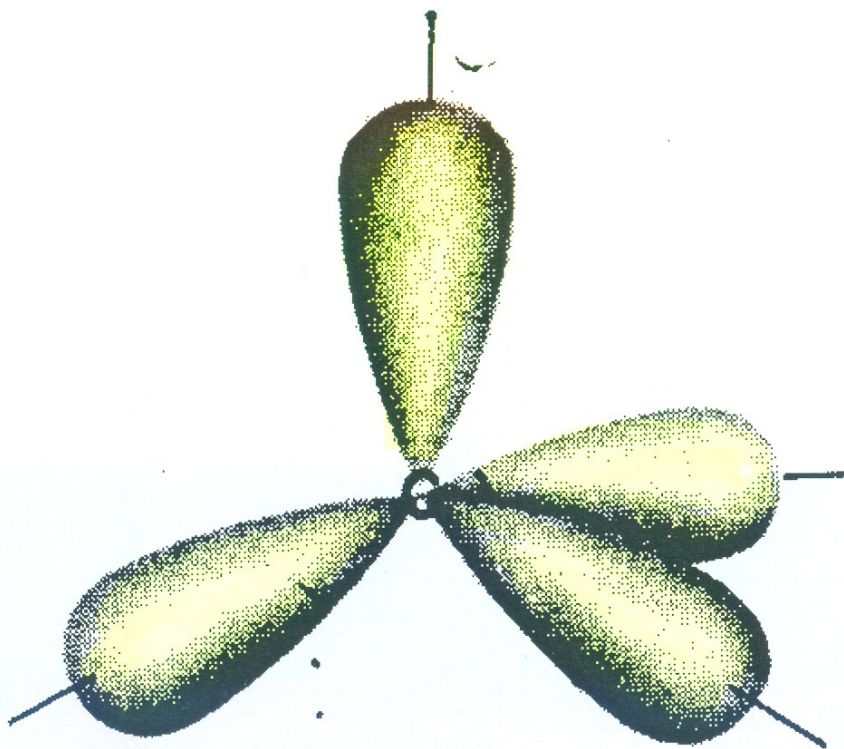
CH ₃ -H	427		393	C ₆ H ₅ -H	427
C ₂ H ₅ -H	405	(CH ₃) ₃ C-H	381	C ₆ H ₅ -CH ₂ -H	326
n-C ₃ H ₇ -H	405	CH ₂ =CH-H	435		



Physical Constants of the Butane, Pentane, and Hexane Isomers

MOLECULAR FORMULA	STRUCTURAL FORMULA	mp °C	bp °C	DENSITY	INDEX OF REFRACTION n_D 20°C
C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-138.3	-0.5	0.6012 ₄ ⁰	1.3543
C ₄ H ₁₀	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-159	-12	0.603 ₄ ⁰	—
C ₅ H ₁₂	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-129.72	36	0.6262 ₄ ²⁰	1.3579
C ₅ H ₁₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-160	27.9	0.6197 ₄ ²⁰	1.3537
C ₅ H ₁₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-20	9.45	0.61350 ₄ ²⁰	1.3476
C ₆ H ₁₄	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-95	68	0.65937 ₄ ²⁰	1.3748
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-153.67	60.3	0.6532 ₄ ²⁰	1.3714
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-118	63.265	0.6643 ₄ ²⁰	1.3765
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHCH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-128.8	58	0.6616 ₄ ²⁰	1.3750
C ₆ H ₁₄	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-98	49.7	0.6492 ₄ ²⁰	1.3688

KONFORMAČNÍ ROZBOR



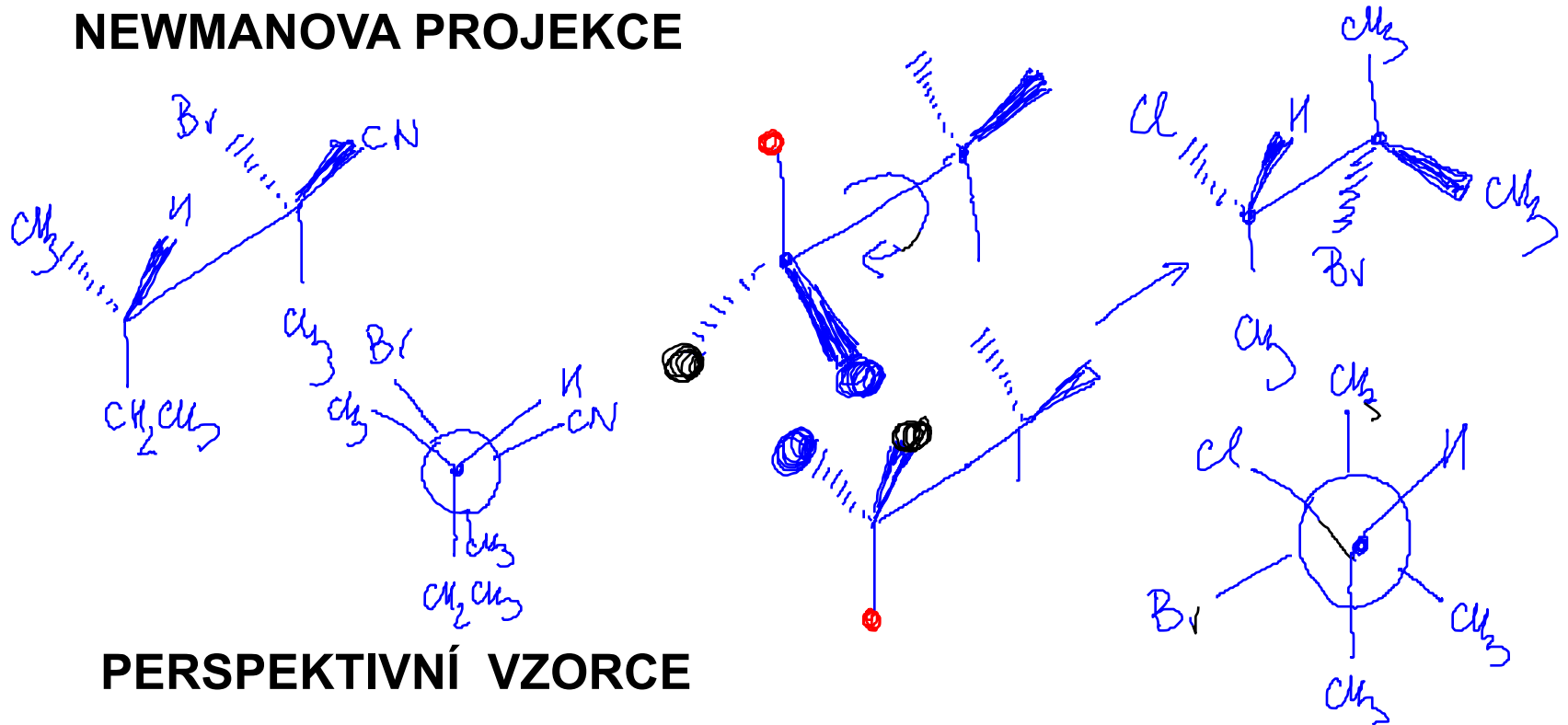
KONFORMAČNÍ ISOMERIE - KONFORMERY

NEWMANOVA PROJEKCE



KONFORMAČNÍ ROZBOR

NEWMANOVA PROJEKCE



PERSPEKTIVNÍ VZORCE

KONFORMACE MOLEKULY BUTANU

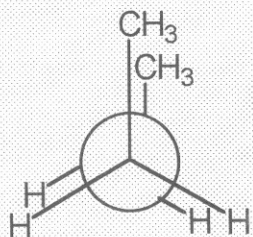


butan_energ.wrl

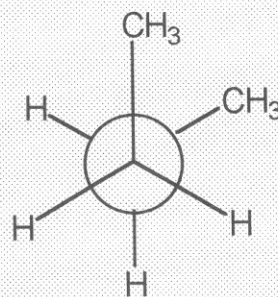
KONFORMAČNÍ ROZBOR

NEWMANOVA PROJEKCE

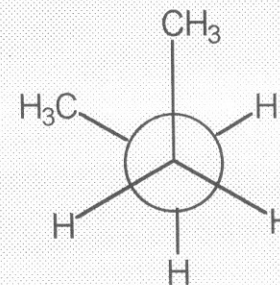
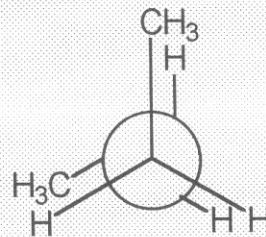
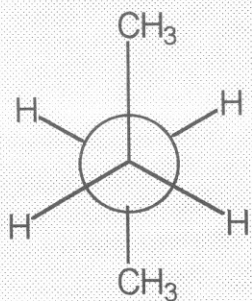
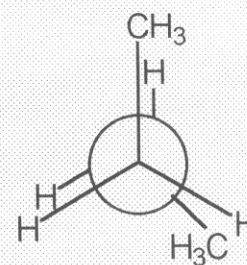
synperiplanární



synklinální



antiklinální



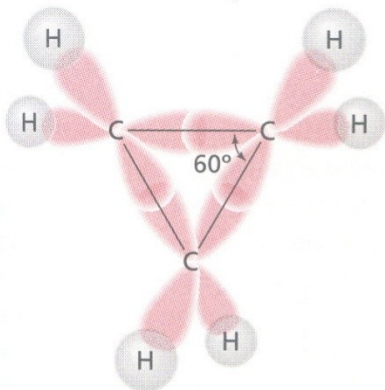
antiperiplanární

antiklinální

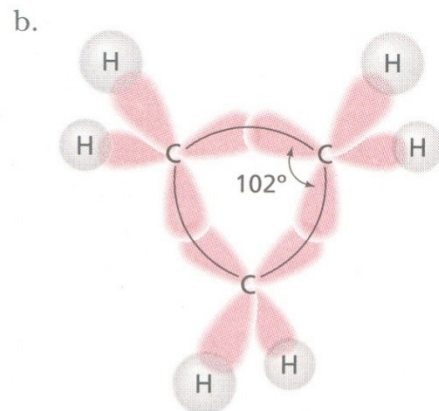
synklinální

CYKLOALKANY A JEJICH STRUKTURA

Počet C atomů v kruhu	Spalné teplo na jednu CH ₂ skupinu [kJ/mol]	Počet C atomů v kruhu	Spalné teplo na jednu CH ₂ skupinu [kJ/mol]
3	697	8	664,1
4	686	9	664,9
5	664	10	664,1
6	659	11	664,5
7	662	12	659



Linear σ bonds would constrain the C-C-C angles to 60°.

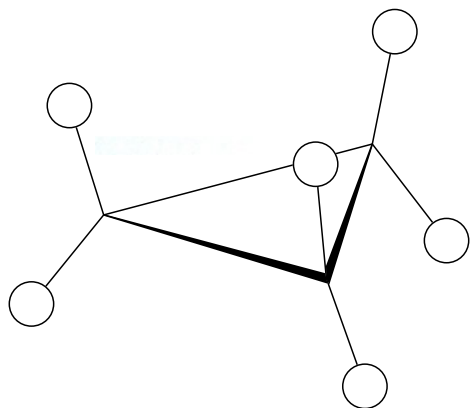
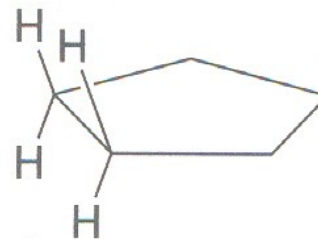
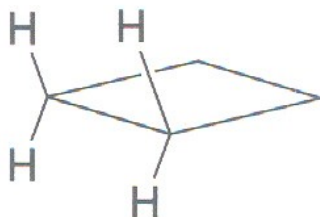
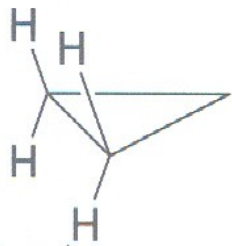


With bent σ bonds there is less strain, and each \angle C-C-C is 102°.

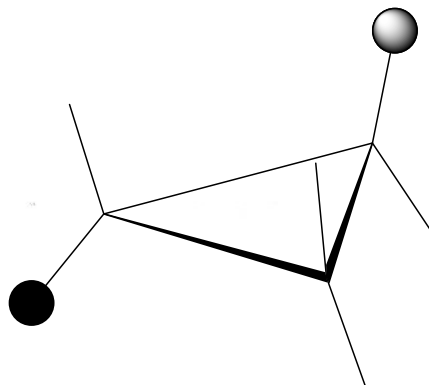
Baeyerovo pnutí - souvisí s deformací úhlů

Pitzerovo pnutí - souvisí s ne vazebnými interakcemi

KONFORMAČNÍ ROZBOR

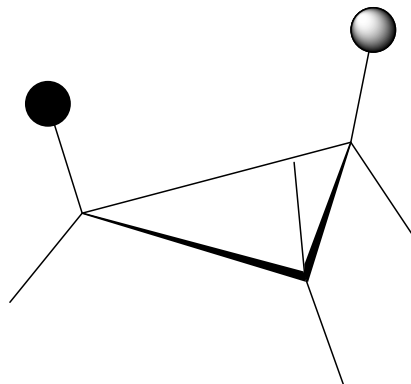


u cyklických sloučenin se setkáváme s geometrickou isomerií



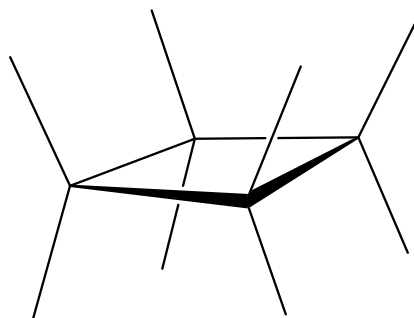
disubstituované sloučeniny

trans - isomer

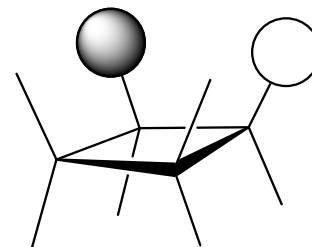
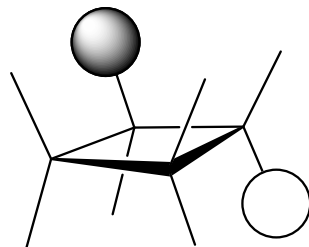


cis - isomer

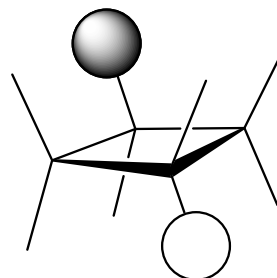
KONFORMAČNÍ ROZBOR



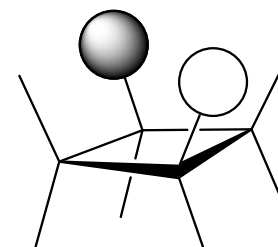
1,2 – isomery *trans-*



cis-



1,3 – isomery *trans-*

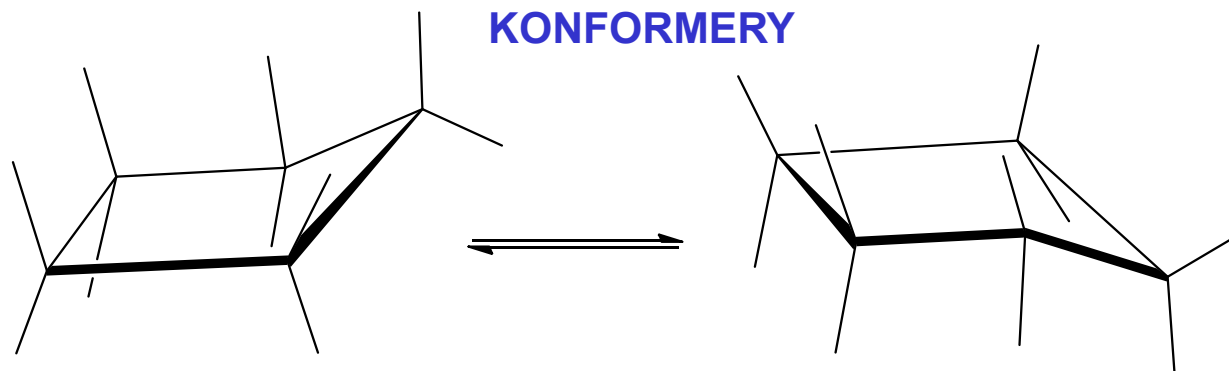


cis-

Počet isomerů narůstá:

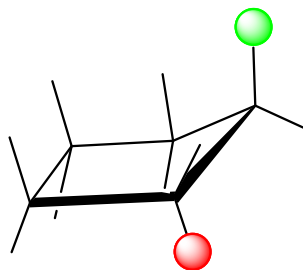
- isomerie polohová
- isomerie geometrická

KONFORMAČNÍ ROZBOR



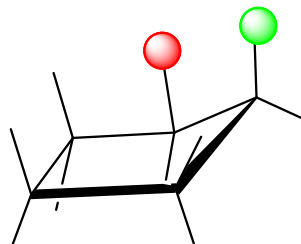
POLOHOVÉ ISOMERY

geometrické isomery

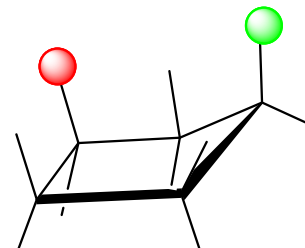


1,2 - *trans*

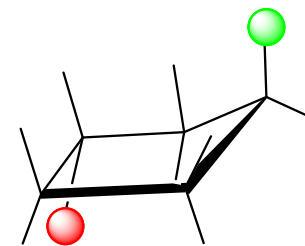
geometrické isomery



1,2 - *cis*



1,3 - *cis*



1,3 - *trans*

v molekule cyklopentanu dochází k uvolnění napnuté struktury kruhu a z toho vyplývá možnost pootočení na vazbách a přechod z jednoho konformeru na druhý - (konformace obálková)

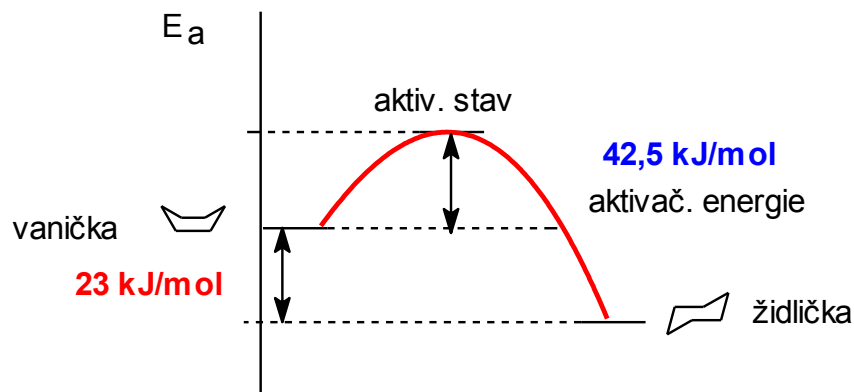
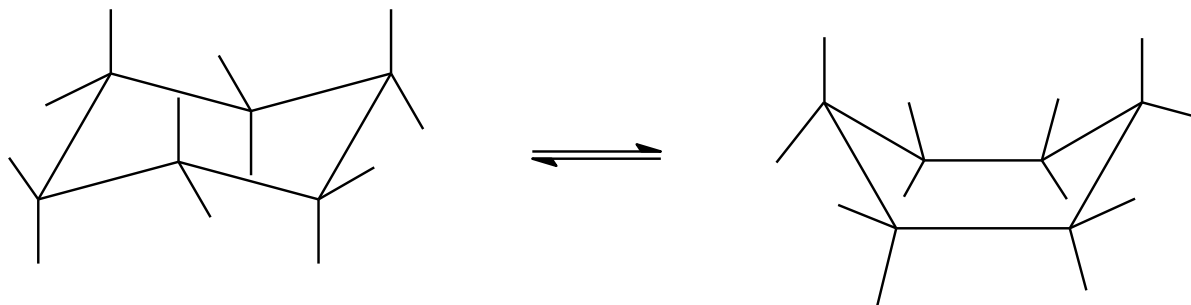
KONFORMAČNÍ ROZBOR

CYKLOHEXANOVÝ KRUH

Šestičlenný kruh umožňuje ještě větší pohyblivost podle C-C vazeb
a vznik dvou základních konformerů - **židličky** a **vaničky**



cyklohexan_zv.wrl



KONFORMAČNÍ ROZBOR

CYKLOHEXANOVÝ KRUH

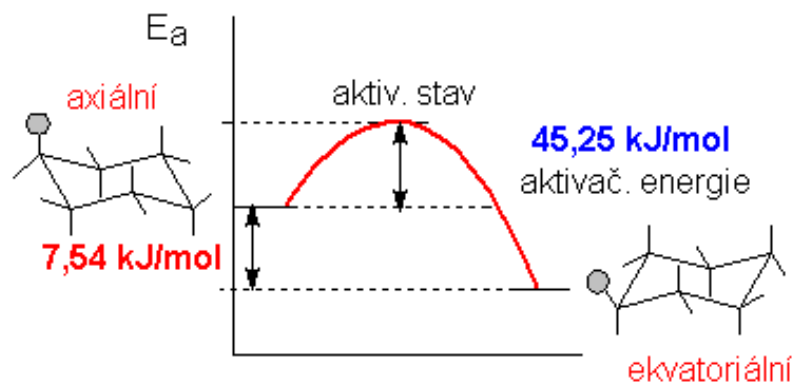


cyklohexan_ae.wrl

Axiální a ekvatoriální vazby



● = CH₃



$$K = \frac{[e]}{[a]} \implies [e] + [a] = 100$$

$$[e] = 95,43 \%$$

$$[a] = 4,56 \%$$

$$\Delta G = -RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta G}{RT}$$

$$\ln K = \frac{-7,54}{-8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298}$$

$$\ln K = 3,04$$

$$K = 20,91 = \frac{[e]}{[a]}$$

KONFORMAČNÍ ROZBOR

CYKLOHEXANOVÝ KRUH

Šestičlenný kruh umožňuje ještě větší pohyblivost podle C-C vazeb
a vznik dvou základních konformerů - **židličky a vaničky**

Axiální a ekvatoriální vazby



cyklohexan_ae.wrl

Existence geometrických isomerů – *cis-* a *trans-*

cyklohexan_14_trans.wrl

cyklohexan_14_trans.wrl

cyklohexan_13_cis.wrl

cyklohexan_13_trans.wrl

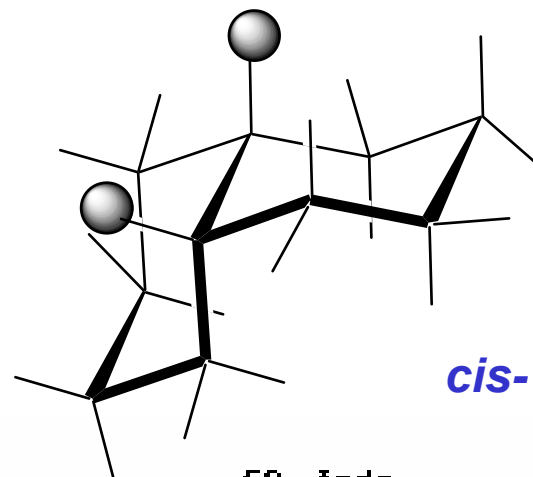
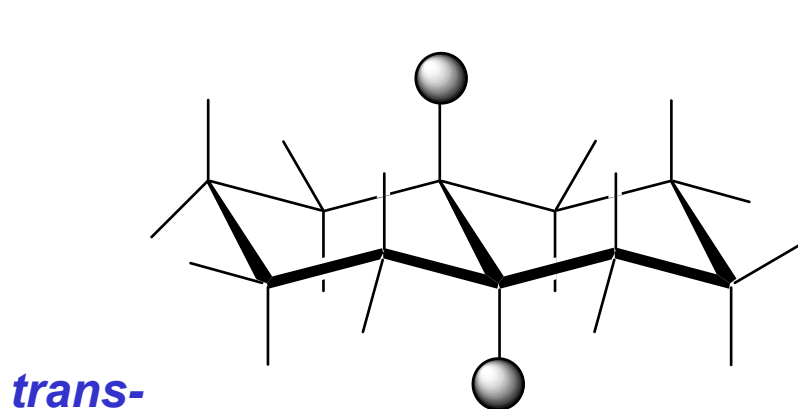
cyklohexan_12_cis.wrl

cyklohexan_12_trans.wrl

KONFORMAČNÍ ROZBOR

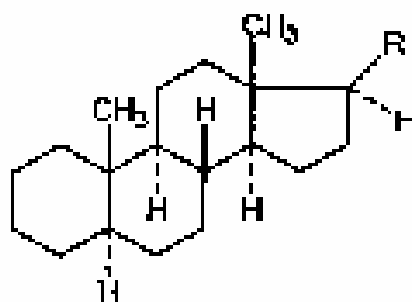
Polycyklické kondensované sloučeniny

kruhy mohou být nakondensovány *cis-* či *trans-*

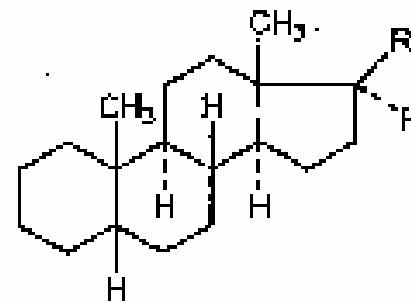


Steroidy
základní skelet

5 α - řada



5 β - řada



kde R = H

C₂H₅

CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃

CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂

ankliostan

pregnan

cholan

cholestan

REAKTIVITA ALKANŮ A CYKLOALKÁNŮ

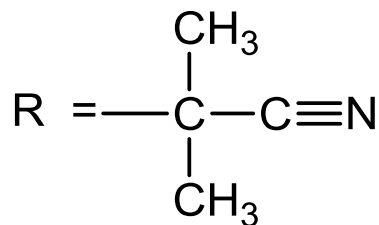
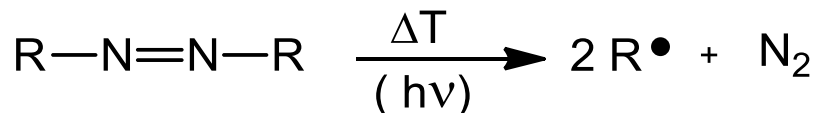
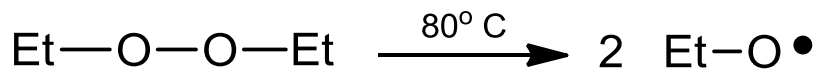
Vazby C-C a C-H jsou vazby nepolární \Rightarrow malá reaktivita v reakcích s polárními reagenty

Typické jsou reakce radikálové

REAKCE JSOU INICIOVANÉ:

radikály
UV světlem
teplem

Zdrojem radikálů jsou zejména peroxidy, které se teplem rozkládají



azo-bis(isobutyronitril)

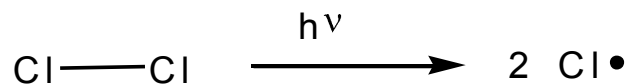
REAKTIVITA ALKANŮ A CYKLOALKÁNŮ

TYPICKÁ REAKCE – HALOGENACE

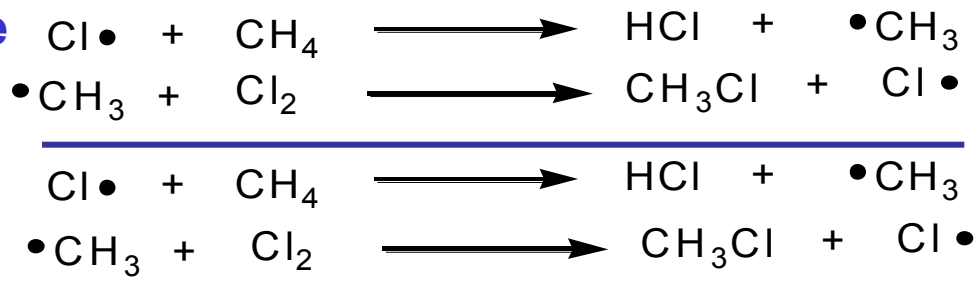


$\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 \gg \text{I}_2$ snadnost uskutečnění reakce závisí na energetické bilanci celého děje

Iniciace



Propagace

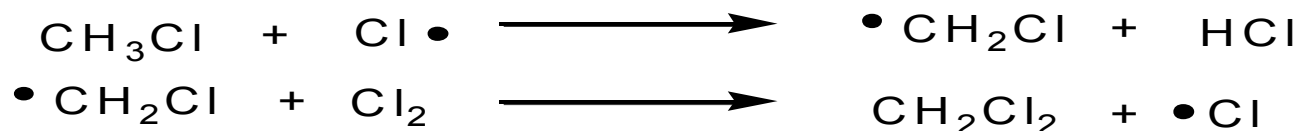


Terminace

⋮ řetězová reakce

v reakční směsi vymizí některá ze složek
dojde ke koligaci radikálů – iniciátor vymizí

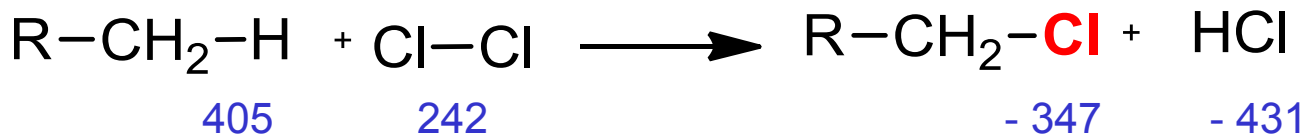
Bočné reakce



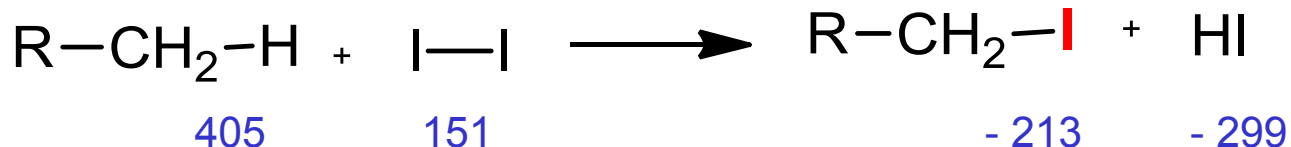
REAKTIVITA ALKANŮ A CYKLOALKÁNŮ

Energetická bilance reakcí

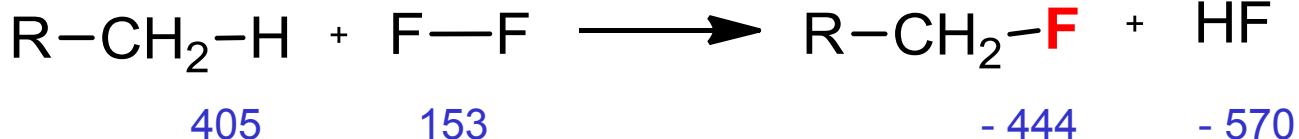
energie štěpených nebo nově tvořených vazeb



$$\Delta H = -131 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = +44 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -456 \text{ kJ/mol}$$

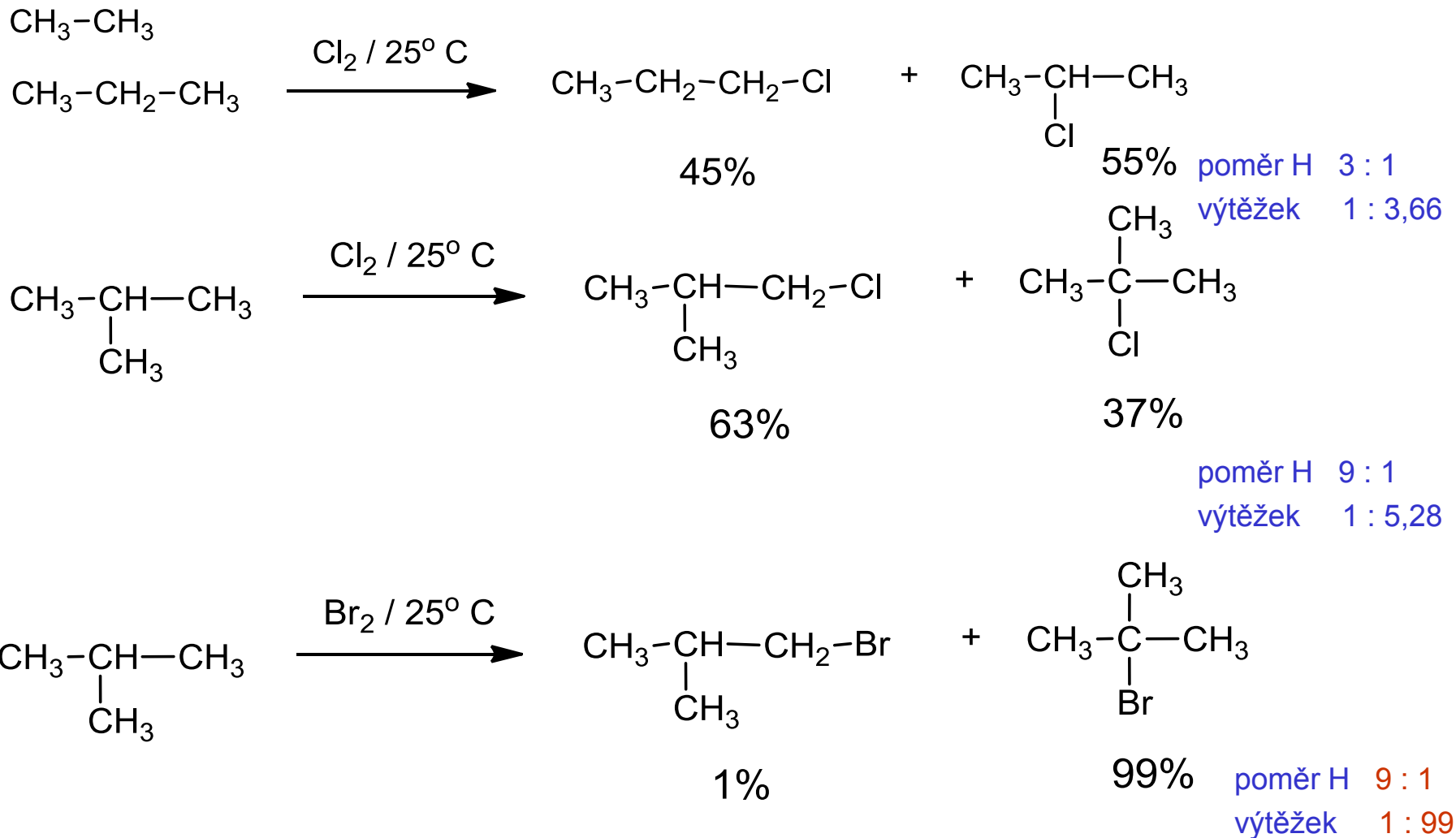
silně exothermní reakce

energie vazby C - C = 346 kJ/mol

REAKTIVITA ALKANŮ A CYKLOALKÁNŮ

SELEKTIVITA REAKCÍ

energie různým způsobem vázaných vodíků se liší

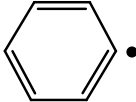
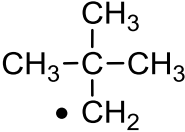
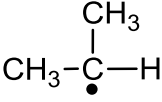
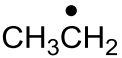
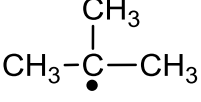
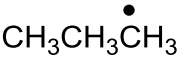
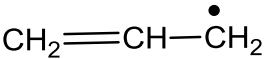


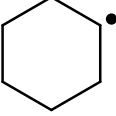
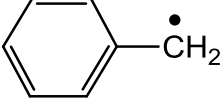


REAKTIVITA ALKANŮ A CYKLOALKÁNŮ

SELEKTIVITA REAKCÍ

závisí na stabilitě vznikajících radikálů

Disociační energie různých vazeb R-H (Stabilita radikálů)

	kcal/mol		kcal/mol		kcal/mol
110	100	95			
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$	> 108		98		92
$\cdot\text{CF}_3$	106		98		89
$\cdot\text{CH}_3$	104		96	$\text{HC}=\text{O}$	87
	101		95		85